

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3730557 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
G03C 1/02
G 03 C 1/40

⑳ Aktenzeichen: P 37 30 557.3
㉑ Anmeldetag: 11. 9. 87
㉒ Offenlegungstag: 30. 3. 89

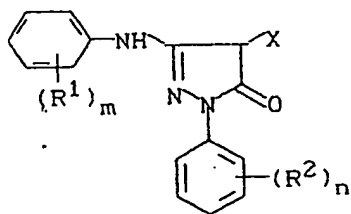
DE 3730557 A1

㉑ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen, DE

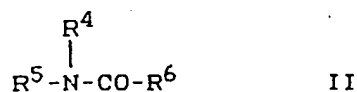
㉒ Erfinder:
Renner, Günter, Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE;
Schumann, Hans-Joachim, Dr., 5000 Köln, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

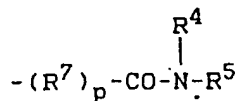
Mit einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel I und ein Ölbildner der Formel II zugeordnet sind, können in einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß Farbbilder mit hoher Farbdichte erhalten werden, deren farbliche Abstimmung sich nach der Verarbeitung nicht mehr wesentlich ändert.



n 1 bis 5;
m 1 bis 3;
X eine abspaltbare Gruppe der Formel -S-R³;
R¹ Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl oder Alkoxy-carbonyl;
R² Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxy-carbonyl;
R³ Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;



R⁴ Alkyl;
R⁵ Alkyl;
R⁶ Alkyl oder

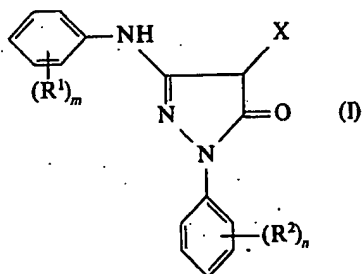


oder R⁴ und R⁵ zusammen oder R⁴ und R⁶ zusammen den Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ringes;
R⁷ Alkyl oder Arylen
p 0 oder 1.

DE 3730557 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein 2-Äquivalentpurpurkupppler vom Pyrazolontyp und ein Ölbildner zugeordnet sind, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 2-Äquivalentpurpurkupppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht



worin bedeuten

n 1 bis 5;

m 1 bis 3;

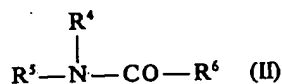
X eine abspaltbare Gruppe der Formel $-S-R^3$;

R^1 Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl oder Alkoxycarbonyl;

R^2 Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxycarbonyl;

R^3 Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

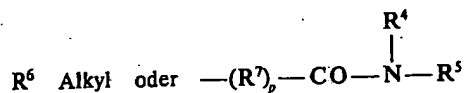
und daß als Ölbildner eine Amidverbindung der allgemeinen Formel II verwendet wird



worin bedeuten

R^4 Alkyl;

R^5 Alkyl;



oder R^4 und R^5 zusammen oder R^4 und R^6 zusammen den Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes;

R^7 Alkylen oder Arylen;

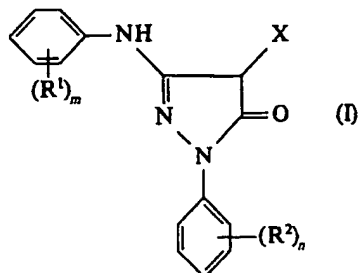
p 0 oder 1.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Kurzzeitverarbeitungsprozeß einen Entwicklungsbehandlungsschritt und einen oder mehrere Behandlungsschritte zur Entfernung des gebildeten Silbers und des restlichen Silberhalogenids umfaßt und wobei der Entwicklungsbehandlungsschritt bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C weniger als 3 Minuten dauert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwicklungsbehandlungsschritt bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C weniger als 1 Minute dauert.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Diethylauramid als Ölbildner verwendet wird.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmittel mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenid zu mehr als 99 mol.-% Silberchlorid besteht und der ein 2-Äquivalentpurpurkupppler vom Pyrazolontyp und ein Ölbildner zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der 2-Äquivalentpurpurkupppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht



worin bedeuten

n 1 bis 5;

m 1 bis 3;

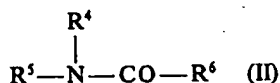
X eine abspaltbare Gruppe der Formel $-S-R^3$;

R^1 Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl oder Alkoxycarbonyl;

R^2 Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxycarbonyl;

R^3 Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

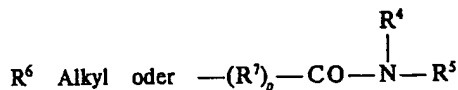
und daß als Ölbildner eine Amidverbindung der allgemeinen Formel II ist



worin bedeuten

R^4 Alkyl;

R^5 Alkyl;



oder R^4 und R^5 zusammen oder R^4 und R^6 zusammen den Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes;

R^7 Alkylen oder Arylen;

p 0 oder 1.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein 2-Äquivalentpurpurkuppler vom Pyrazolon-Typ und ein spezieller Ölbildner zugeordnet sind, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird. Des weiteren betrifft die Erfindung ein hierfür besonders geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d. h. dadurch, daß man ein bildmäßig belichtetes Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert.

Als Purpurkuppler, d. h. als Farbkuppler, die zur Erzeugung des purpurnen Farbbildes geeignet sind, werden im allgemeinen Verbindungen verwendet, die sich vom Pyrazolon-5 ableiten. Gebräuchliche Purpurkuppler sind beispielsweise Pyrazolon-5-Verbindungen, die in 3-Stellung durch eine Acylaminogruppe substituiert sind. Diesen gegenüber zeichnen sich 3-Anilinopyrazolon-5-kuppler durch geringe Nebendichten sowohl im roten als auch im blauen Spektralbereich, durch Heiz-, Tropen- und Lagerschrankstabilität, durch hervorragende Lichtstabilität der mit p-Phenylendiaminen gebildeten Azomethinfarbstoffe und durch hohe Reaktivität und Kupplungsaktivität aus.

Zur Verbesserung der Wirksamkeit der Farbbildung wurden 2-Äquivalentpurpurkuppler verwendet, in denen ein Substituent in die Kupplungsstellung des Purpurkupplers vom Pyrazolontyp eingeführt und bei der Farbentwicklung als Fluchtgruppe abgespalten wird. Derartige Kuppler werden beispielsweise in US-A 33 11 476, 34 19 391, 36 17 291 und 39 26 631 sowie in DE-A 25 36 191, 26 51 363 und 27 03 589 beschrieben. Weitere Purpurkuppler, in denen ein Substituent, insbesondere ein Arylrest, an die Kupplungsstellung durch ein Schwefelatom gebunden ist, werden in US-A 32 14 437, 40 32 346, 32 27 554, 37 01 783 und 43 83 027, in EP-A 00 81 768 in JA 34 044/78 sowie in DE-A 29 44 601 und 33 18 759 beschrieben.

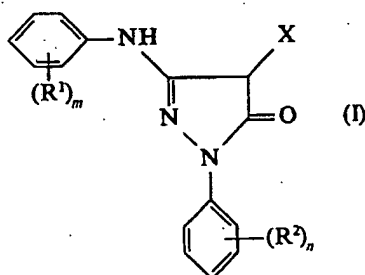
Derartige 2-Äquivalentkuppler kuppeln bei normaler Verarbeitung mit ausreichend hoher Farbbildungsrate,

was sich im Sinne einer Einsparung von Silber und Kuppler günstig auswirkt.

Umfangreiche Untersuchungen haben jetzt ergeben, daß die Geschwindigkeit der Farbbildungsreaktion, die sich im vorliegenden Fall aus Addition von oxidiertem Farentwickler und Eliminierung einer Fluchtgruppe ergibt, deutlich geringer ist als bei Verwendung von 4-Äquivalentkupplern, bei denen sich an die Addition von oxidierten Farentwicklern eine (weitere) Oxidationsreaktion anschließt. Bei verkürzter Verarbeitung führt dies im Fall der Verwendung von 2-Äquivalentpurpurkupplern zu dem unerwünschten Ergebnis, daß zwar nach einiger Zeit nach Abschluß der Verarbeitung die volle Farbdichte erhalten werden kann, daß aber andererseits unmittelbar bei Abschluß der Verarbeitung die Farbbildung noch unvollständig ist, was die Beurteilung außerordentlich erschwert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für das Kurzzeitverarbeitungsverfahren ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, mit dem unmittelbar nach der Verarbeitung Farbbilder mit hoher Farbdichte erhalten werden, deren farbliche Abstimmung sich nach Abschluß der Verarbeitung nicht mehr wesentlich ändert. Gleichzeitig sollen alle Vorteile von 2-Äquivalentkupplern erhalten bleiben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes, farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionschicht, der ein 2-Äquivalentpurpurkuppler vom Pyrazolontyp und ein Ölbildner zugeordnet sind, einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der 2-Äquivalentpurpurkuppler der folgenden Formel I entspricht



worin bedeuten

n 1 bis 5;

m 1 bis 3;

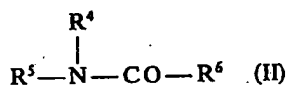
X eine abspaltbare Gruppe der Formel $-S-R^3$;

R^1 Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino, Sulfamoyl oder Alkoxycarbonyl;

R^2 Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxycarbonyl;

R^3 Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

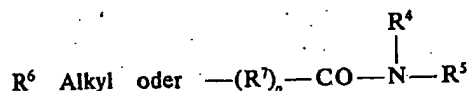
und daß als Ölbildner eine Amidverbindung der allgemeinen Formel II verwendet wird



worin bedeuten

R^4 Alkyl;

R^5 Alkyl;



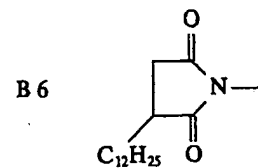
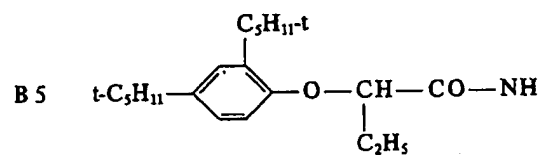
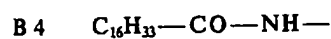
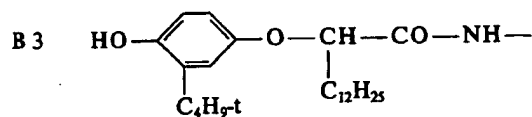
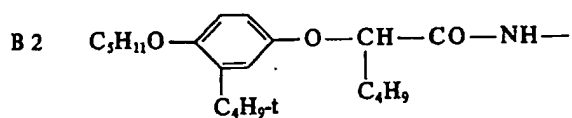
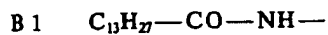
oder R^4 und R^5 zusammen oder R^4 und R^6 zusammen den Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ringes;

R^7 Alkylen oder Arylen;

p 0 oder 1.

Ein in Formel I durch R^1 oder R^2 dargestelltes Halogenatom ist vorzugsweise Cl. Ein Alkoxy- oder Alkylthio-rest kann 1 bis 18 C-Atome enthalten. Beispiele sind $-OCH_3$, $-OC_4H_9$, $-OC_8H_{17}$ und $-S-C_{14}H_{29}$. Ein in einem Acylaminorest enthaltener Acylrest kann von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder Sulfonsäure, einer Carbaminsäure, einer Sulfaminsäure oder einem Kohlensäurehalbester abgeleitet sein. Der aliphatische Teil eines Carbamoyl-, Sulfamoyl- oder Alkoxycarbonylrestes kann bis zu 18 C-Atome umfassen und gegebenenfalls substituiert sein. Falls m oder n größer sind als 1, müssen die mehrfach vorhandenen Reste R^1 bzw. R^2 nicht notwendigerweise identisch sein. Bevorzugt enthalten die Kuppler der Formel I an irgendeiner Stelle im Molekül einen ausgeprägten Rest B, der aufgrund seiner Größe und Struktur dem Kuppler eine ausreichende Diffusionsfestigkeit verleiht und darüber hinaus stabilisierende Eigenschaften haben kann. Beispiele-

le solcher Reste sind im folgenden angegeben:



5

10

15

20

25

30

35

40

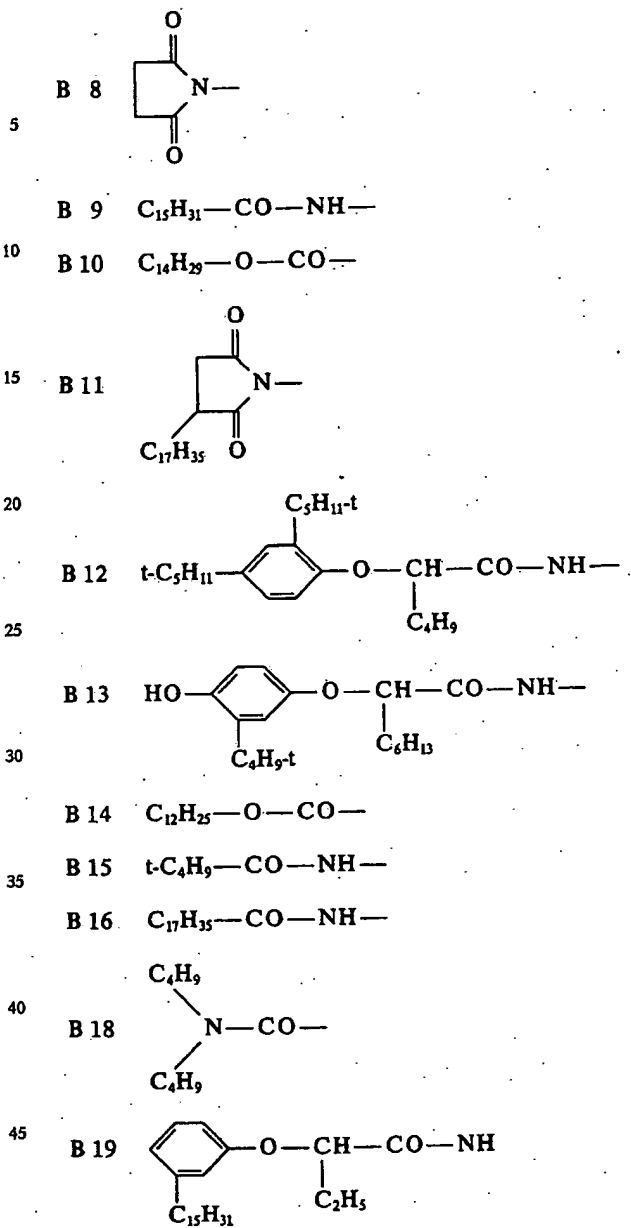
45

50

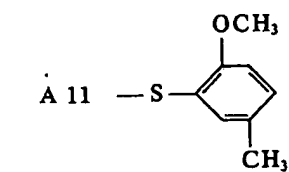
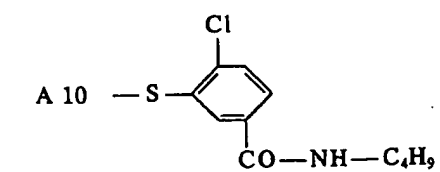
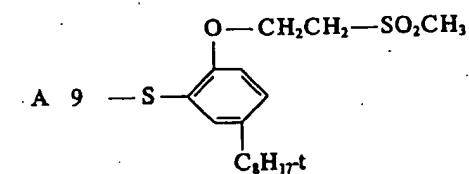
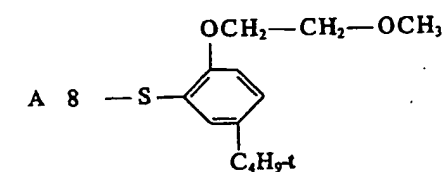
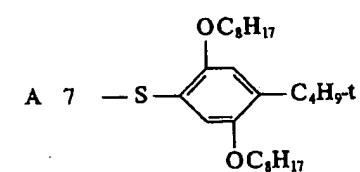
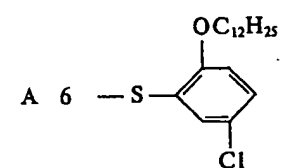
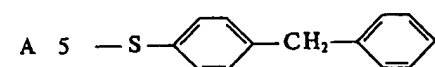
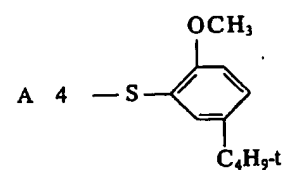
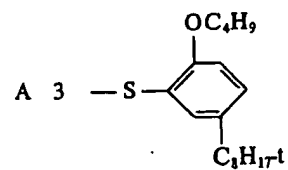
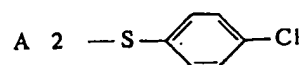
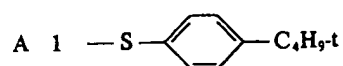
55

60

65



Die abspaltbare Gruppe X ist bevorzugt der Rest eines aliphatischen oder aromatischen Mercaptans. Beispiele solcher Reste sind im folgenden tabellarisch aufgeführt:



5

10

15

20

25

30

35

40

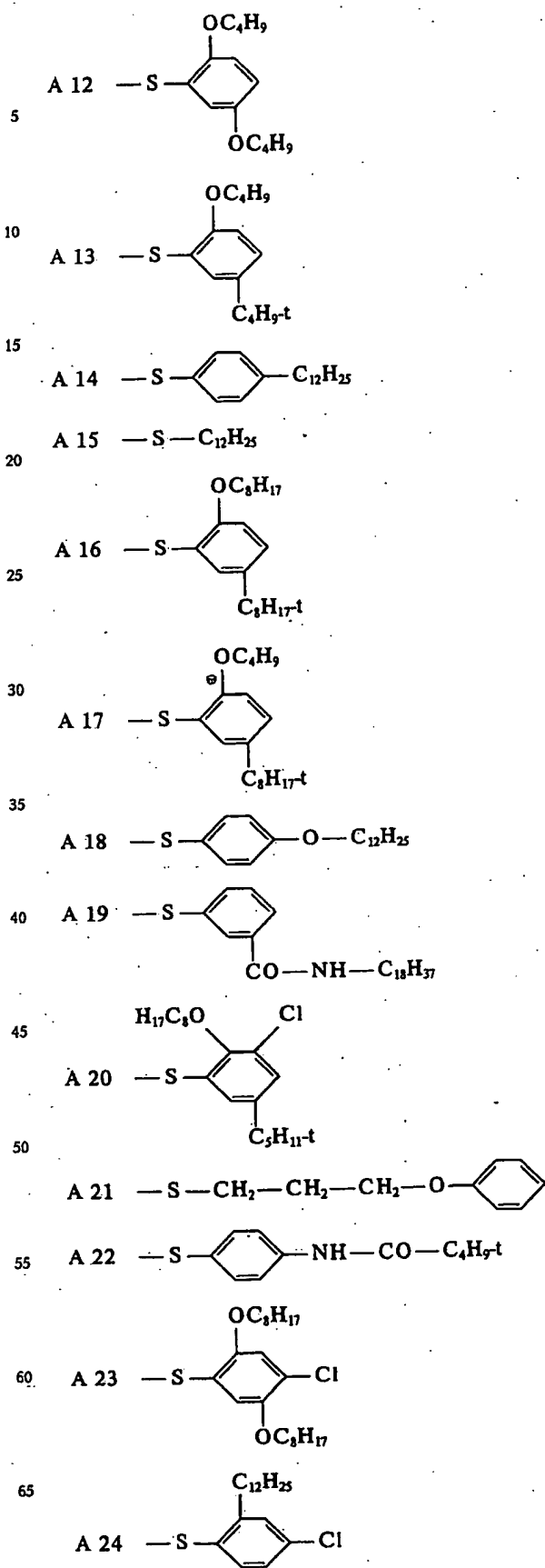
45

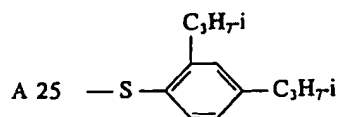
50

55

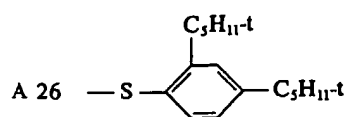
60

65

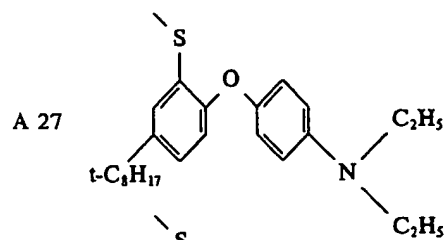




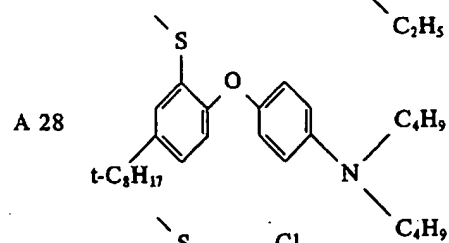
5



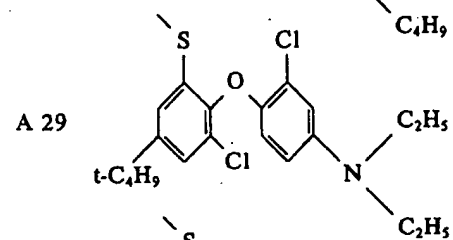
10



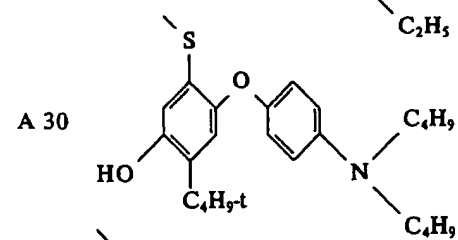
15



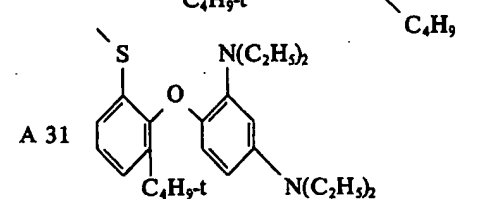
20



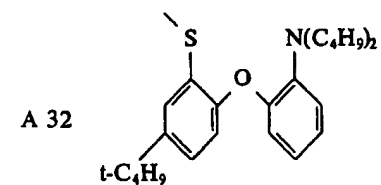
25



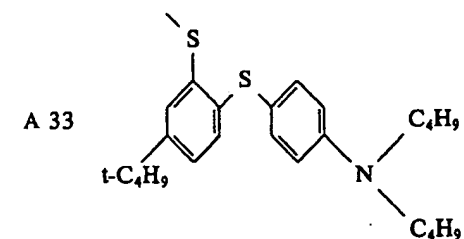
30



35



40



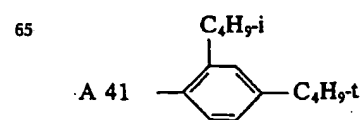
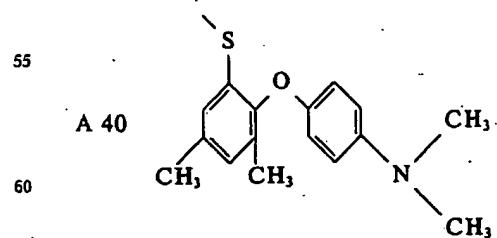
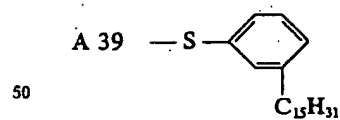
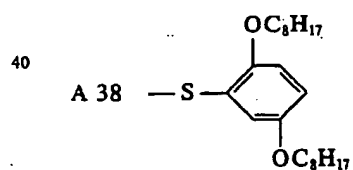
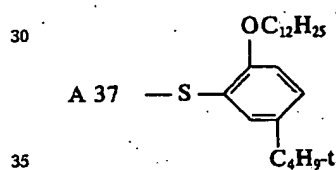
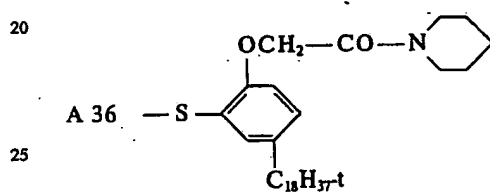
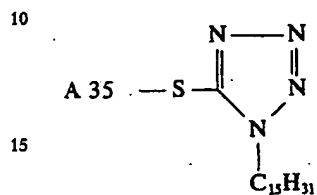
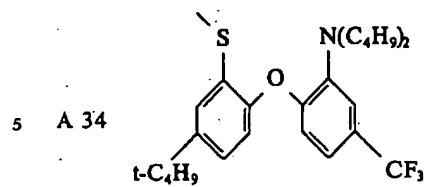
45

50

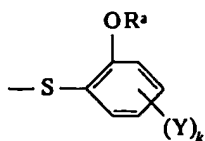
55

60

65



Reste der allgemeinen Formel



worin

R^a Alkyl oder Aryl,

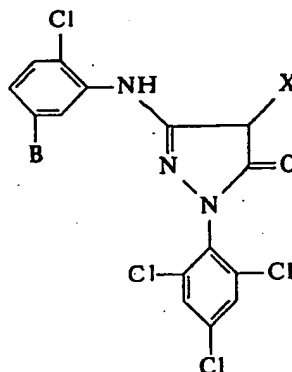
Y Alkyl oder Alkoxy und

k 1 oder 2 bedeuten,

sind dabei als abspaltbare Gruppe X besonders bevorzugt.

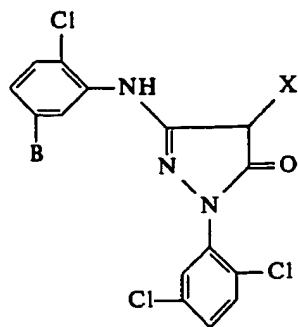
Beispielsweise erfindungsgemäß verwendeter 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel I sind im folgenden aufgeführt:

OS 37 30 557

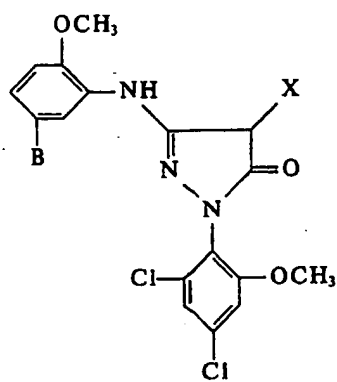


Kuppler	X	B
M-1	A 1	B 1
M-2	A 2	B 1
M-3	A 3	B 1
M-4	A 4	B 1
M-5	A 5	B 1
M-6	A 6	B 1
M-7	A 7	B 1
M-8	A 8	B 1
M-9	A 25	B 2
M-10	A 25	B 3
M-11	A 26	B 3
M-12	A 27	B 1
M-13	A 28	B 1
M-14	A 29	B 1
M-15	A 30	B 1
M-16	A 32	B 1
M-17	A 33	B 1
M-18	A 28	B 4
M-19	A 33	B 4
M-20	A 19	C 1
M-21	A 35	B 5
M-22	A 36	B 5
M-23	A 16	C 1
M-24	A 37	B 1
M-25	A 21	B 6
M-26	A 20	B 7
M-27	A 38	B 8
M-28	A 18	B 9
M-29	A 15	B 1
M-30	A 27	B 11
M-31	A 40	B 11

OS 37 30 557



Kuppler	X	B
M-32	A 9	B 10
M-33	A 10	B 10
M-34	A 1	B 10
M-35	A 14	C 1
M-36	A 15	C 1



Kuppler	X	B
M-37	A 1	B 1
M-38	A 11	B 1
M-39	A 12	B 1

5

10 M-40

15

20

25 M-41

30

35

40

M-42

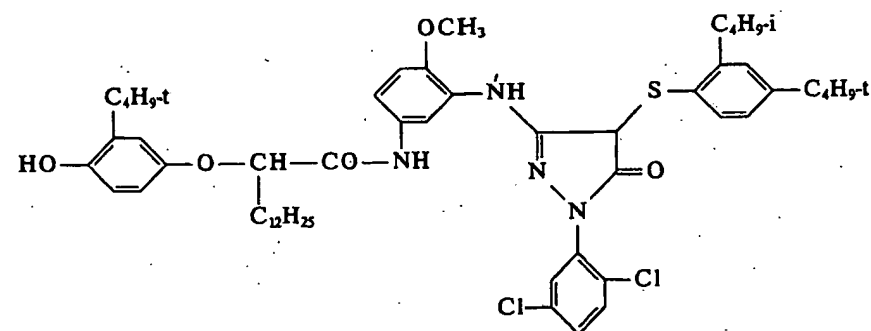
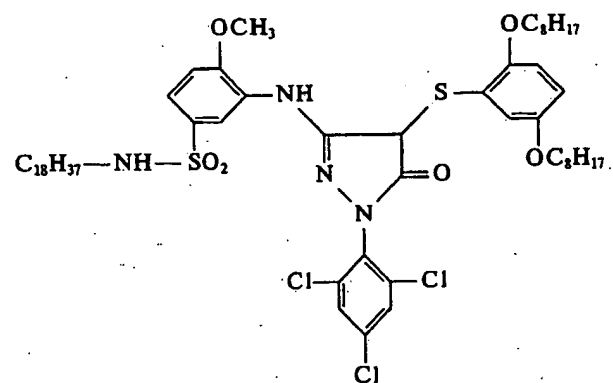
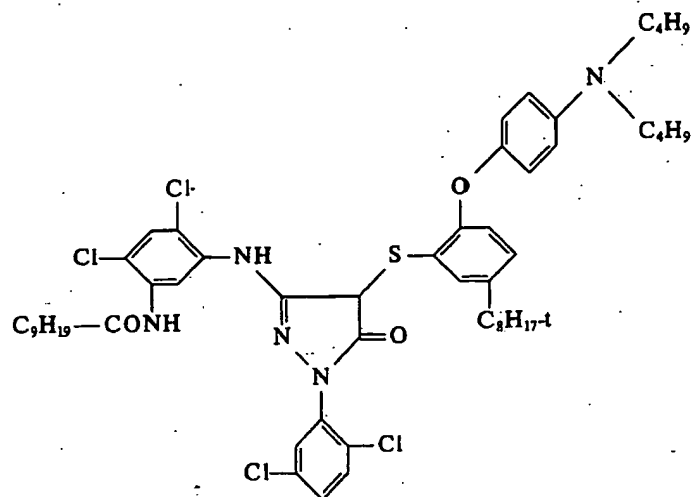
45

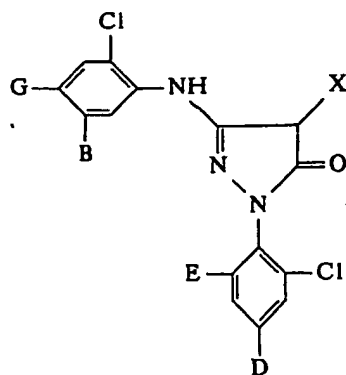
50

55

60

65





Kuppler	X	B	D	E	G
M-43	A 1	B 12	—OCH ₃	Cl	H
M-44	A 13	B 12	—OCH ₃	Cl	H
M-45	A 24	B 2	—OCH ₃	Cl	H
M-46	A 25	B 13	—OCH ₃	Cl	H
M-47	A 28	B 14	—OCH ₃	Cl	H
M-48	A 31	B 14	—OCH ₃	Cl	H
M-49	A 16	B 15	—OC ₈ H ₁₇	Cl	H
M-50	A 17	Cl	—CF ₃	Cl	Cl
M-51	A 18	Cl	—CF ₃	Cl	Cl
M-52	A 19	Cl	—CF ₃	Cl	Cl
M-53	A 20	Cl	B 10	Cl	H
M-54	A 21	Cl	B 10	Cl	H
M-55	A 15	Cl	B 10	Cl	H
M-56	A 22	Cl	B 10	Cl	H
M-57	A 23	B 16	—CN	Cl	H
M-58	A 26	B 13	—CN	Cl	H
M-59	A 26	B 18	B 17	Cl	H
M-60	A 24	B 15	B 2	Cl	H
M-61	A 26	B 15	B 17	Cl	H
M-62	A 25	B 15	B 3	Cl	H
M-63	A 28	B 19	Cl	—OCH ₃	H
M-64	A 30	B 19	Cl	—OCH ₃	H
M-65	A 32	B 19	Cl	—OCH ₃	H
M-66	A 33	B 19	Cl	—OCH ₃	H
M-67	A 34	B 19	Cl	—OCH ₃	H
M-68	A 25	B 13	—CH ₃	—CH ₃	Cl
M-69	A 39	—OCH ₃	Cl	Cl	Cl

Weitere 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel I, die in dem erfindungsgemäßen Kurzzeitverarbeitungsprozeß verwendet werden können, sind in DE-A 36 22 007, 23 24 103 und 36 25 616 beschrieben.

Ein in Formel II durch R⁴ oder R⁵ dargestellter Alkylrest enthält 2–10 C-Atome und kann geradkettig oder verzweigt sein. Ein durch R⁶ dargestellter Alkylrest enthält 1–19 C-Atome und kann geradkettig oder verzweigt sein. Eine durch R⁷ dargestellte Alkylengruppe enthält bis zu 12 C-Atomen; eine Arylengruppe ist beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen. Ein Ring, der durch R⁴ und R⁵ vervollständigt wird, ist eine cyclische Aminogruppe, z. B.

Morpholino, Piperidino oder Pyrrolino. Ein Ring, der durch R^4 und R^6 vervollständigt wird, ist der Rest eines cyclischen Amids, Beispiele von Verbindungen der Formel II sind im folgenden aufgeführt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

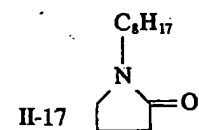
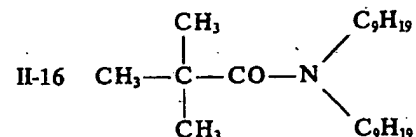
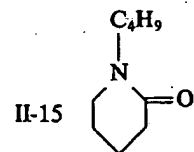
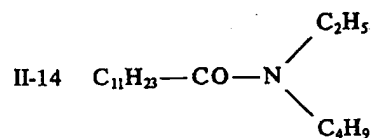
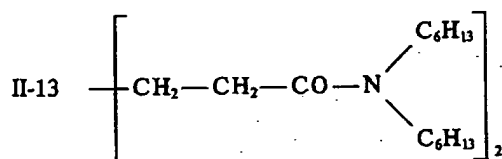
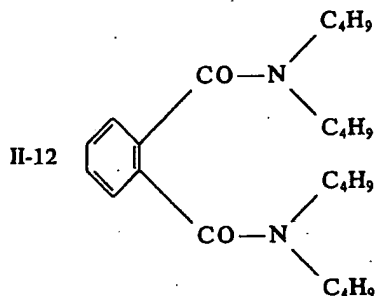
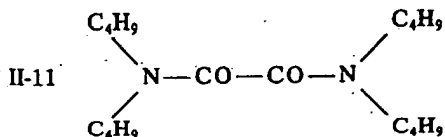
50

55

60

65

II-1	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	5
II-2	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	10
II-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	15
II-4	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	20
II-5	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	25
II-6	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	30
II-7	$\left[\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_2$	35
II-8	$\left[(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	40
II-9	$\text{C}_4\text{H}_9-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	45
II-10	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CN}}-\text{C}_4\text{H}_9 \right]_2$	50
		55
		60
		65



Unter einem Kurzzeitverarbeitungsprozeß wird ein gegenüber den herkömmlichen Entwicklungsverfahren stark verkürzter Verarbeitungsprozeß verstanden, wobei hauptsächlich die Dauer der Entwicklung stark abgekürzt werden kann.

Während die Entwicklungsdauer in dem herkömmlichen Verfahren bei Temperaturen zwischen 25 und 45°C 3 Minuten und mehr betrug, bezieht sich vorliegende Erfindung auf ein Verfahren, bei dem die Entwicklung in dem angegebenen Temperaturbereich innerhalb von 10 Sekunden bis höchstens 3 Minuten abgeschlossen ist. Bevorzugt wird für die Entwicklung weniger als 1 Minute benötigt.

Außer der Entwicklung umfaßt der erfindungsgemäße Kurzzeitverarbeitungsprozeß in der Regel einen Behandlungsschritt zur Entfernung des gebildeten Silbers und des restlichen Silberhalogenids, wobei beides auch in getrennten Behandlungsschritten erfolgen kann. Zweckmäßigerweise sind auch diese zusätzlichen Behandlungsschritte gegenüber dem herkömmlichen Verfahren stark verkürzt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls dazwischen angeordneten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschichten, wobei nach vorliegender Erfindung mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein 2-Äquivalentpurpurkuppler der Formel I, emulgiert mit einem Ölbildner der Formel II, zugeordnet ist.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Ölbildner kann alleine oder zusammen mit anderen bekannten Ölbildnern verwendet werden, wobei jedoch falls der Purpurkuppler in einem Gemisch von Ölbildnern gelöst wird, ein solches Gemisch vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-% aus einem Ölbildner der vorliegenden Erfindung besteht.

Die in den lichtempfindlichen Schichten verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Bevorzugt handelt es sich um chloridreiche Emulsionen mit einem Bromidgehalt von weniger als 1 mol.-%. Da Materialien mit solchen Silberhalogenidemulsionen für den Kurzzeitverarbeitungsprozeß besonders gut geeignet sind, bezieht sich vorliegende Erfindung auch auf ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenid zu mehr als 99% aus Silberchlorid besteht und der ein 2-Äquivalentpurpurkuppler vom Pyrazolontyp und ein Ölbildner zugeordnet sind, wobei der 2-Äquivalentpurpurkuppler der allgemeinen Formel I entspricht und der Ölbildner der allgemeinen Formel II entspricht.

Bei den Emulsionen kann es sich heterodisperse, oder auch um monodisperse Emulsionen handeln, die bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können auch einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17 643 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält bevorzugt mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau, die in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert ist.

Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidaionsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A 19 58 709, DE-A 25 30 645, DE-A 26 22 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb, wobei die mit dem Ölbildner der vorliegenden Erfindung dispergierten Pyrazolon-Purpurkuppler im allgemeinen einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet sind.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbendbildes (im allgemeinen z. B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge zugeordnet ist).

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei gegebenenfalls zusätzlich zu dem erfindungsgemäß verwendeten 2-Äquivalent-Purpurkuppler auch andere Purpurkuppler z. B. vom Typ des Indazolons oder des Pyrazoloazols Verwendung finden.

Blaueempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Für die erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien eignen sich die üblichen Schichtträger, z. B. Träger aus Celluloseestern, z. B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z. B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf Research Disclosure 17 643, Kapitel XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z. B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17 643, Kapitel IX, XI und XII.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern, die mindestens zwei reaktive Oxiran-, Aziridin- oder Acryloylgruppen enthalten. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem in DE-A 22 18 009 beschriebenen Verfahren zu härten. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus DE-A 24 39 551, DE-A 22 25 230, DE-A 24 39 551 wie auch aus Research Disclosure 17 643, Kapitel X bekannt. Besonders ausgeprägt ist die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Ölbildner, wenn Carboxylgruppen aktivierende Härtungsmittel, z. B. Carbamoylpyridinium- oder Carbamoyloxypyridiniumsalze verwendet werden.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107–110, angegeben.

Geeignete Far Rentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z. B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -(methansulfonamido)-ethyl-anilinsulfathydrat, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -hydroxyethyl-anilinsulfat, 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Far Rentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Far Rentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z. B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

10 g eines Purpurkupplers werden in 10 ml Ölbildner und 30 ml Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird bei 55°C mit einem hochtourigen Mischer in 200 g 7,5%iger wäßriger Gelatine mit 1,5 g Natriumdodecylbenzolsulfonat als Netzmittel dispergiert. Anschließend wird das niedrig siedende Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Dispersionen wurden mikroskopisch auf kristalline Teilchen sowie deren Teilchengröße unmittelbar nach Herstellung sowie nach 7 Tagen Kühlung untersucht. Dabei zeigte sich in allen Fällen, daß die Dispergate stabil sind, d. h. nicht kristallisieren, und zwar unterschiedlich in jedem Fall, aber für fotografische Zwecke brauchbare Größenverteilungen besitzen.

Die so erhaltenen Dispergate wurden mit 190 ml einer Silberchloridemulsion, enthaltend 6,4 g Silber und ca. 12 g Gelatine, versetzt und in üblicher Weise auf Polyethylen-beschichteter Unterlage vergossen.

Von den so erhaltenen Schichten wurden die Farbbildungskinetikkurven ermittelt, indem der Anstieg der Farbdichte A in Abhängigkeit von der Zeit mit einer wäßrigen, verdünnten Lösung von 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethylanilin mit einem pH von 10 gemessen wurde. Die Auswertung erfolgte durch grafische Ermittlung der Anfangssteigerung

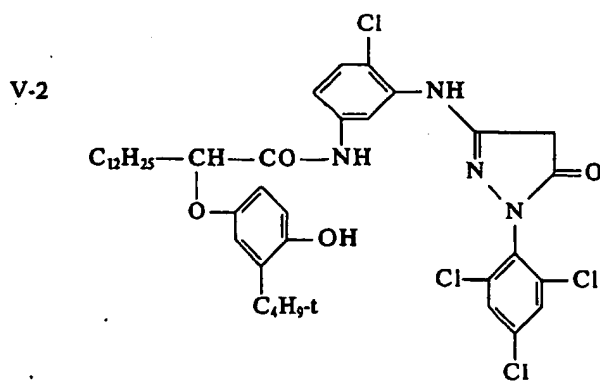
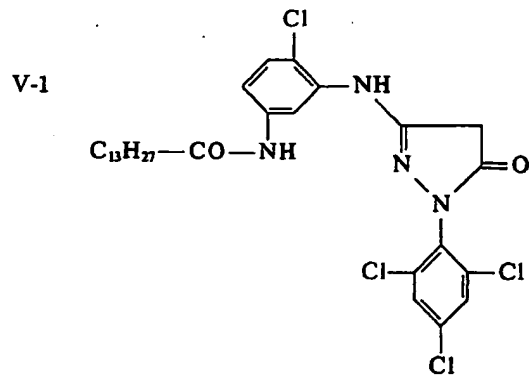
$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=0}$$

und durch Bestimmung der Zeit T, die notwendig ist um die Farbdichte

$$A_T = \frac{A_{max} - A_0}{2}$$

zu erzielen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgezeichnet.

Vergleichsverbindungen



OF-1 Trikresylphosphat

OF-2 Dibutylphosphat

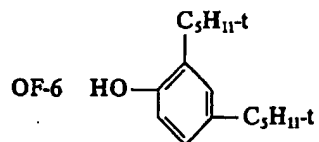
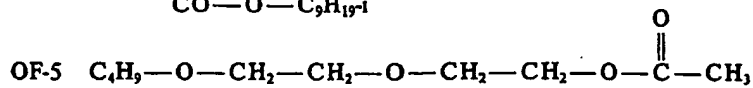
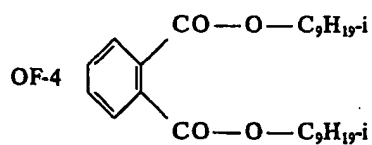
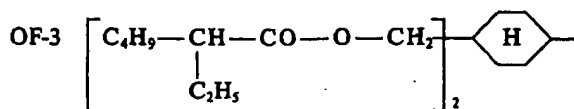


Tabelle 1

	Probe	Kuppler	Ölbildner	$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ [s ⁻¹]	T [s]
5					
10	1	V-1	OF-1	0,054	20,4
	2	V-1	II-1	0,026	18,0
	3	V-2	OF-2	0,038	23,4
	4	M-13	OF-1	0,026	38,0
15	5	M-13	OF-2	0,007	28,6
	6	M-13	OF-4	0,017	40,8
	7	M-13	OF-5	0,003	32,0
20	8	M-13	II-1	0,058	20,0
	9	M-13	II-5	0,049	22,3
	10	M-13	OF-3	0,018	40,0
25	11	M-13	II-11	0,037	24,4
	12	M-13	II-8	0,050	23,6
	13	M-3	OF-1	0,021	26,0
	14	M-3	OF-4	0,018	31,8
30	15	M-3	II-1	0,054	24,2
	16	M-10	OF-1/OF-4	0,027	32,8
	17	M-10	II-1	0,052	24,3
35	18	M-10	II-3	0,048	26,0
	19	M-13	OF-6	0,008	42,0

40 Charakteristisch ist auch der Verlauf der Farbbildungskurven; dabei kann man feststellen, daß die Graphen der 2-Äquivalentkuppler in den erfindungsgemäßen Ölbildnern denen der 4-Äquivalentkuppler in praktisch allen Ölbildnern ähneln. Die aufgenommenen Kurven der 2-Äquivalentkuppler in den nicht erfindungsgemäßen Ölbildnern zeigen einen S-förmigen Verlauf mit zwar teilweise großer Steigung im mittleren Dichtebereich, aber dies zu späterem Zeitpunkt während der Entwicklung, entsprechend einer größeren Zeit T.

45 Die Kurven geben anschaulich wieder, was bei der fotografischen Entwicklung zu beobachten ist, nämlich die vorteilhaften Eigenschaften der gemeinsamen Anwendung von 2-Äquivalentkupplern mit den erfindungsgemäßen Ölbildnern.

50

55

60

65

OS 37 30 557

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 erhaltenen Proben wurden belichtet und entwickelt:

Entwicklung 1

a) Farbentwickler — 3,5 min — 33°C		
Benzylalkohol	15 ml	
Ethylenglykol	15 ml	
Hydroxylaminsulfat	3 g	10
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamidoethyl)-anilinsulfat	4,5 g	
K ₂ CO ₃	32 g	
K ₂ SO ₃	2 g	
KBr	0,6 g	15
Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	1 g	
auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 10,2.		
b) Bleichfixierbad — 1,5 min		
Ammoniaklösung (28%ig)	35 ml	
EDTA	30 g	20
Na ₂ SO ₃	15 g	
Ammoniumthiosulfat	100 g	
Natrium-(EDTA)-eisen-III-komplex	60 g	
auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 7.		
c) Wässern — 3 min		25

Entwicklung 2

a) Farbentwickler — 45 s — 35°C		30
Triethanolamin	9,0 g	
NN-Diethylhydroxylamin	6,0 g	
Diethylenglykol	0,05 g	
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	6,0 g	
Kaliumsulfid	0,2 g	35
Triethylenglykol	0,05 g	
Kaliumcarbonat	22 g	
Kaliumhydroxid	0,4 g	
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g	
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 9,2.		40
b) Bleichfixierbad — 45 s — 33°C		
Ammoniumthiosulfat	75 g	
Natriumhydrogensulfid	13,5 g	
Ammoniumacetat	2,0 g	
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g	45
Ammoniak 25%ig	9,5 g	
Essigsäure	9,0 g	
c) Wässern — 2 min — 33°C		

50

55

60

65

Tabelle 2

Entwicklungsergebnisse: Entwicklung 2 (Entwicklung 1)

5	Probe	frisch		6 Tage		15 Tage	
		D_{max}	γ_2	D_{max}	γ_2	D_{max}	γ_2
10	1	2,40 (2,32)	2,40 (2,36)	2,38	2,39	2,39	2,40
	2	2,62 (2,48)	2,89 (2,99)	2,61	2,88	2,62	2,89
15	4	2,08 (2,64)	1,49 (4,25)	2,68	4,27	2,67	4,45
	5	1,41 (2,56)	< 1,0 (3,89)	1,89	2,45	2,30	2,69
20	6	2,09 (2,84)	1,40 (4,46)	2,82	4,06	2,80	4,53
	8	2,61 (2,71)	4,00 (4,05)	2,67	4,12	2,67	4,13
25	9	2,78	5,77	2,87	5,82	2,87	5,84
	13	1,88 (2,81)	3,96 (5,00)	2,70	4,82	2,68	5,24
30	14	1,94	3,12	2,52	3,82	2,74	4,68
	15	2,80 (2,85)	5,87 (5,21)	2,89	5,90	2,91	5,92
	16	2,16 (2,74)	3,94 (5,10)	2,71	5,24	2,71	5,42
35	17	2,73	5,24	2,77	5,31	2,78	5,32
	19	0,73	< 1,0	2,09	2,68	2,30	3,05

40 Die Proben wurden nach 6 bzw. 15 Tagen nachgemessen. Dabei konnte im Falle der nach Entwicklung 1 verarbeiteten Proben keine sensitometrische Änderung festgestellt werden. Aus Tabelle 2 ist folgendes ersichtlich:

- 45 1. Langzeitentwicklungsprozesse ergeben sowohl für 2-Äquivalent- als auch für 4-Äquivalent-Purpurkuppler keine sensitometrischen Änderungen bei Lagerung des entwickelten Fotomaterials.
 2. In Kurzzeitprozessen entwickeltes Fotomaterial zeigt dann keine sensitometrische Änderung bei Lagerung, wenn 4-Äquivalent-Purpurkuppler eingesetzt werden.
 3. Sensitometrische Änderung bei Lagerung wird beobachtet, wenn 2-Äquivalent-Pyrazolonkuppler zum Einsatz gelangen; sie kann unterdrückt werden, wenn die erfindungsgemäßen Ölbildner, die mit 4-Äquivalentkupplern in Kurzzeitverarbeitungsprozessen bzw. mit 2-Äquivalentkupplern in Langzeitverarbeitungsprozessen keine auffallende beschleunigende Wirkung zeigen, zum Einsatz gelangen.

55 Die in diesem Beispiel genannten Effekte werden unterstrichen durch die folgenden Beobachtungen mit den gleichen Materialien:
 Veränderung der Entwicklungsbedingungen durch

- 60 a) Entwicklung bei niedrigem Entwickler-pH-Wert,
 b) Verkürzung der Entwicklungszeit,
 c) Einsatz von langsamer entwickelnden (bromidhaltigen) Silberhalogenidemulsionen.

Alle 3 Variationen haben die gleiche Auswirkung, nämlich eine Vergrößerung der Differenz der sensitometrischen Daten nach Lagerung einerseits und unmittelbar nach der Verarbeitung andererseits.

Bei schnellerer Entwicklung, um z. B. durch drastische Veränderung des Schicht-pH-Wertes höhere Werte (alkalisch) zu erreichen, wird diese Veränderungsrate bei Lagerung verkleinert.